

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AF

(11)Publication number : 07-135002

(43)Date of publication of application : 23.05.1995

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/12

(21)Application number : 05-305769

(71)Applicant : TOKYO GAS CO LTD

(22)Date of filing : 11.11.1993

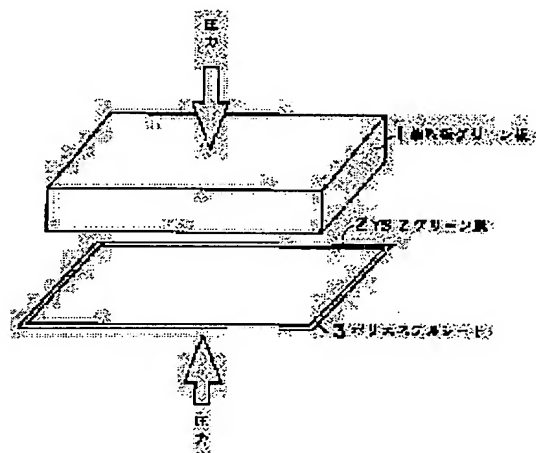
(72)Inventor : HISHINUMA YUICHI  
MATSUZAKI YOSHIO

## (54) MANUFACTURE OF YSZ FILM INTEGRALLY FORMED WITH POROUS SUBSTRATE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method whereby a cost of manufacture can be decreased and further integrally forming a good quality of porous substrate and YSZ film can be executed by simplifying a manufacturing process and by improving manufacturing efficiency.

CONSTITUTION: A green film 2 of YSZ is manufactured on a sheet 3 of polymer. Next, the YSZ green film 2 on the polymer sheet 3 is piled together and press attached onto a green plate 1 of porous substrate before burning. Then, the press attached porous substrate 1 and the YSZ green film 2 on the polymer sheet 3 are burned.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3220314

[Date of registration]

10.08.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3220314号

(P3220314)

(45)発行日 平成13年10月22日(2001.10.22)

(24)登録日 平成13年8月10日(2001.8.10)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup> 識別記号

H 0 1 M 8/02

C 0 4 B 35/48

H 0 1 M 8/12

F I

H 0 1 M 8/02

C 0 4 B 35/48

H 0 1 M 8/12

K

B

請求項の数2(全3頁)

(21)出願番号 特願平5-305769

(22)出願日 平成5年11月11日(1993.11.11)

(65)公開番号 特開平7-135002 ✓

(43)公開日 平成7年5月23日(1995.5.23)

審査請求日 平成11年9月6日(1999.9.6)

(73)特許権者 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72)発明者 菱沼 祐一

神奈川県横浜市港南区東永谷1-37-23

(72)発明者 松崎 良雄

東京都荒川区南千住3-28-70-901

(74)代理人 100077827

弁理士 鈴木 弘男

審査官 高木 康晴

(56)参考文献 特開 平5-82141 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, D B名)

H01M 8/02

C04B 35/48

H01M 8/12

(54)【発明の名称】 多孔質基板と一体化したY S Z膜の作製方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリマーのシート上にY S Zのグリーン膜を作製する段階と、焼成前の多孔質基板に前記ポリマーシート上のY S Zグリーン膜を重ね合わせて圧着する段階と、圧着された多孔質基板とポリマーシート上のY S Zグリーン膜とを焼成するとともに前記ポリマーシートを焼失させる段階とを有することを特徴とする多孔質基板と一体化したY S Z膜の作製方法。

【請求項2】 ポリマーのシート上にY S Zのグリーン膜を作製する段階と、グリーン基板の表面を溶剤で溶かす段階と、グリーン基板の表面にポリマーシート上のY S Zのグリーン膜を張り合わせ乾燥して接着する段階と、接着された基板とポリマーシート上のY S Zグリーン膜とを焼成するとともに前記ポリマーシートを焼失させる段階とを有することを特徴とする多孔質基板と一体

2

化したY S Z膜の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は多孔質基板と一体化したY S Z膜の作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 最近、酸素と水素をそれぞれ、酸化剤および燃料として、燃料が本来持っている化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する燃料電池が、省資源、環境保護などの観点から注目されている。特に、イットリアなどをドーブしたジルコニア(Y S Zと称する)を電解質層として用い、ランタンクロマイト酸化物等をセパレータとして用いた平板型固体電解質燃料電池は、低コストでコンパクトであり、作動温度が高く、発電効率が良く、かつ高温廃熱の利用により総合効率が高く、コ

・ジェネレーション用として有利なため研究開発が進んでいる。

【0003】この燃料電池の電池性能は電池の内部抵抗、特にその中の構成材料のオーム抵抗により支配される。このオーム抵抗損失は抵抗率の最も高いYSZ固体電解質を薄くすることで低減が可能となる。また、YSZ固体電解質は電解質支持膜方式の電池を構成することにより、電解質自立方式に比べ大幅に薄膜化が可能となる。したがって、性能の良い支持膜型固体電解質燃料電池を構成するためにはNi-YSZサーメットである燃料極板を多孔質基板とするか、もしくはLaMnO<sub>3</sub>からなる空気極板を多孔質基板とし、この上に薄い（一般的には1〜200ミクロン）酸化物被膜であるYSZ電解質膜を成膜している。

【0004】多孔質基板上に酸化物被膜を形成する方法としては、(1)MOCVD法、EVD法、スパッタリング法、電子ビーム蒸着法等の気相法、(2)スラリーコート法、スリップキャスト法、電気泳動法等の、あらかじめ焼成した基板上にYSZ粉を含むスラリーをコーティングして焼成する方法、(3)スプレーパイロリシス法、ゾルゲル法、塗布熱分解法等の、溶液を出発原料としたもの、(4)基板のグリーン上に直接YSZのグリーン膜を作製し同時焼成する方法、がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような従来の各種方法には次のような欠点がある。

(1)これらの方法を実施する装置が高価である。  
(2)同じ操作を多数回繰り返す必要があり、その結果高コストとなる。

(3)スプレーパイロリシス法は成膜速度が遅い。  
(4)ゾルゲル法、塗布熱分解法は一回の膜厚が0.2ミクロン程度と薄い。

(5)基板のグリーンの板上に直接YSZの膜を付けようすると基板が脆いため成膜上、種々の制約を受けてしまう。また、グリーンなので溶剤に溶けるためディブコーティング等ができない。このように、従来の各種方法はその使用上いろいろの制約がある。また、出来上がった製品は多孔質基板とYSZ膜とが完全に一体化していない。

【0006】本発明は上述の点に鑑みてなされたもので、作製工程が簡単で、作製効率が良く、もって作製コストを低下させることができ、且つ多孔質基板とYSZ膜との良質の一体化を実施することができる方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明はポリマーのシート上にYSZのグリーン膜を作製する段階と、焼成前の多孔質基板に前記ポリマーシート上のYSZグリーン膜を重ね合わせて圧着する段階と、圧着された多孔質基板とポリマーシート上のYS

Zグリーン膜とを焼成する段階とを有することを特徴とする。

【0008】また、本発明はポリマーのシート上にYSZのグリーン膜を作製する段階と、グリーン基板の表面を溶剤で溶かす段階と、グリーン基板の表面にポリマーシート上のYSZのグリーン膜を張り合わせ乾燥して接着する段階と、接着された基板とポリマーシート上のYSZグリーン膜とを焼成する段階とを有することを特徴とする。

【0009】

【作用】まず、ポリマーのシート上にYSZのグリーン膜を作製するので、従来のグリーン基板上に直接YSZのグリーン膜を作製するのと比較して、成膜上の制約がなくスクリーン印刷等の種々の成膜技術を使用することができる。また、グリーン多孔質基板とYSZグリーン膜とを焼成前にプレスするか、またはグリーン基板の表面を溶剤で溶かしグリーン基板の表面にポリマーシート上のYSZのグリーン膜を張り合わせ乾燥するかして、接着してあるので焼成後に両者の界面が密着する。そのため良質の固体電解質燃料電池ができる。

【0010】

【実施例】以下、本発明を図面に基いて説明する。

【0011】図1は本発明の多孔質基板と一体化したYSZ膜の作製方法を説明する図である。

【0012】図1を参照して本発明の一実施例を説明する。

(1)多孔質基板として固体電解質燃料電池の燃料極のグリーン板1を作製する。

【0013】原料として100gのNiOに対し、58.7gのYSZと、100ccの(Y+Zr)オクチル酸塩溶液(金属濃度8%)を混合し、乾燥後に砕いて粉体とする。この粉体を0.6トン/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧成形して板1にする。

(2)YSZのグリーン膜2を作製する。

【0014】原料としてYSZの微粉体100gに対し、1.5ccの分散剤(ノニオン)と、溶剤(アセチルアセトン)と、20ccの(Y+Zr)オクチル酸塩溶液(金属濃度8%)を混合してスラリーとなし、YSZのグリーン膜2をポリエステルのシート3上にスクリーン印刷する。

(3)(1)段階で作製した燃料極のグリーン板と、

(2)段階で作製したポリエステルシート3上のYSZグリーン膜2を重ね合わせ、0.3トン/cm<sup>2</sup>の圧力でプレスする。

(4)このように接着したものを、1350℃で10時間焼成する。またその際ポリエステルシート3は焼失される。

【0015】以上の作業段階を経て、多孔質基板と一体化したYSZ膜を作製することができる。

【0016】図2は本発明の多孔質基板と一体化したY

5

SZ膜の作製方法の別の実施例を説明するブロック線図である。

【0017】図2の実施例は図1の実施例における

(3) 作業段階が下記のように変わるのみで、その他の作業段階はすべて前述の実施例と同一である。

(3) 燃料極のグリーン板の片面をトルエンで溶かし、その上にYSZグリーン膜を張り、室温で24時間乾燥させる。

【0018】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、先  
ずポリマーシート上にYSZのグリーン膜を作製し、焼  
成前の多孔質基板に前記ポリマーシート上のYSZグ  
リーン膜を重ね合わせて圧着するか、または、燃料極のグ  
リーン板の片面をトルエンで溶かしその上にYSZグ  
リーン膜を張り室温で24時間乾燥させて、接着した多孔  
質基板とポリマーシート上のYSZグリーン膜とを焼成  
するようにしたので、成膜上の制約が無くなり、ディブ\*

6

\*コート、スラリーコート、スピンコート、スプレー塗  
布、テープキャスト、スクリーン印刷等の種々の成膜方  
法を使用することができ、膜厚もサブミクロンから数百  
ミクロンの広い範囲で容易に制御できる。また、グリー  
ンの多孔質基板とYSZグリーン膜とを焼成前に接着し  
てあるので焼成後に両者の界面が密着する。そのため良  
質の固体電解質燃料電池を作ることができる。

【図面の簡単な説明】

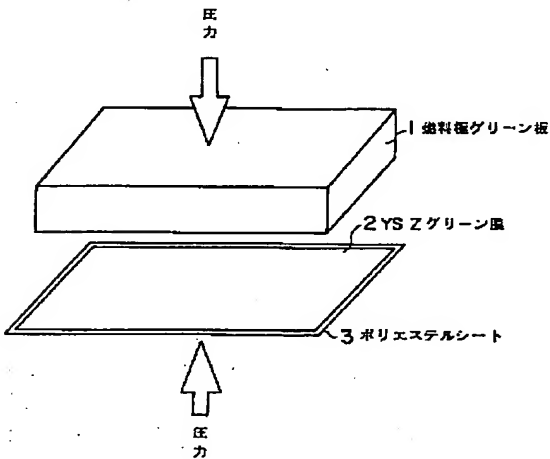
【図1】本発明の多孔質基板と一体化したYSZ膜の作  
製方法を説明する図である。

【図2】本発明の多孔質基板と一体化したYSZ膜の作  
製方法の別の実施例を説明するブロック線図である。

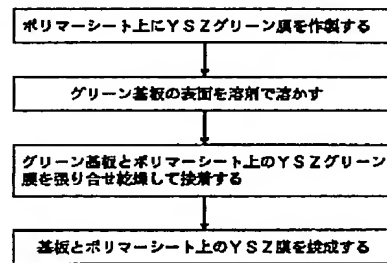
【符号の説明】

- 1 燃料極のグリーン板
- 2 YSZグリーン膜
- 3 ポリエステルシート

【図1】



【図2】



\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

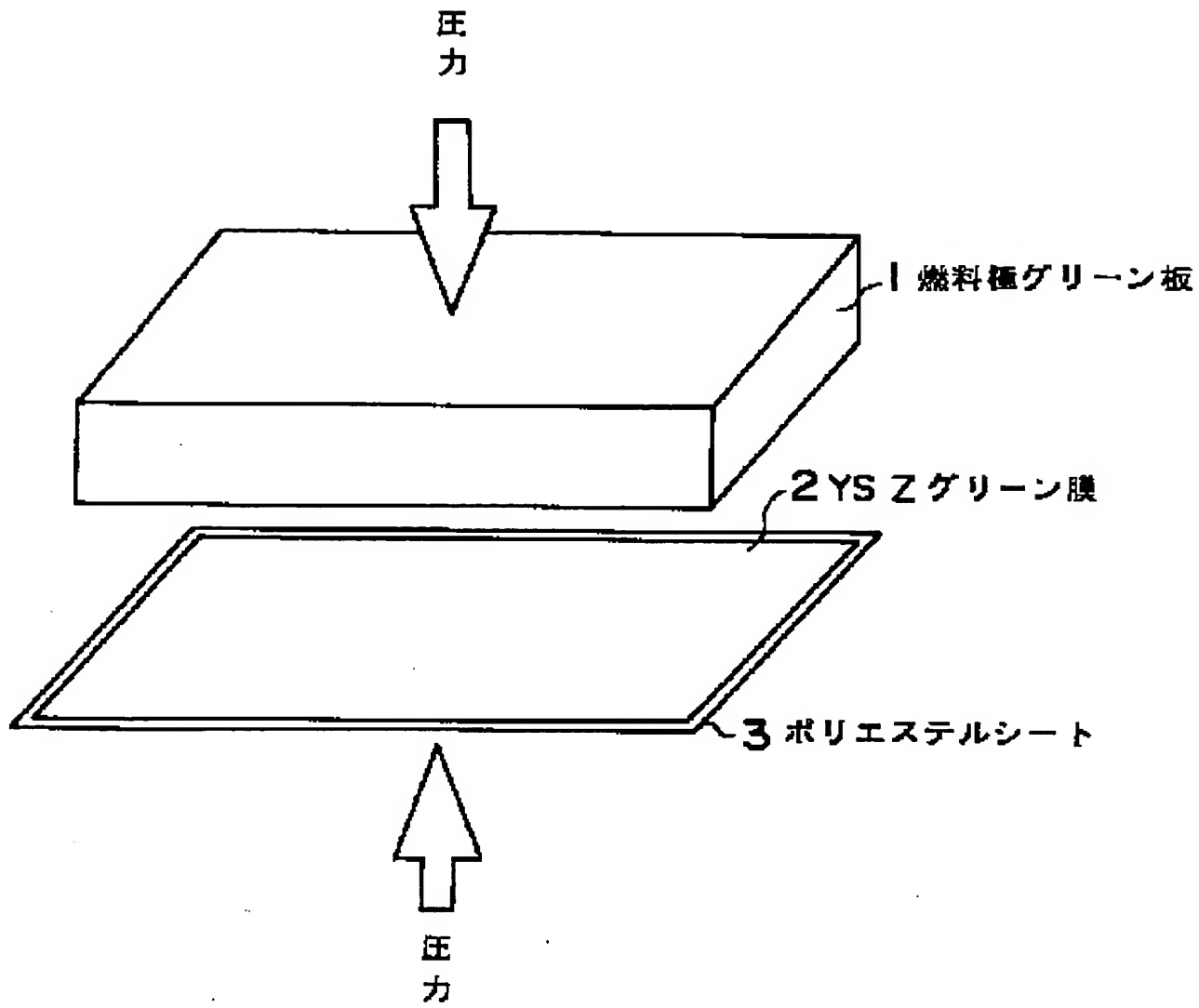
[Claim(s)]

[Claim 1] The production approach of the YSZ film united with the porosity substrate characterized by having the phase of calcinating the phase which produces the Green film of YSZ on the sheet of a polymer, the phase which piles up and sticks the YSZ Green film on said polymer sheet by pressure at the porosity substrate before baking, and the porosity substrate stuck by pressure and the YSZ Green film on a polymer sheet.

[Claim 2] The production approach of the YSZ film which united with the porosity substrate characterized by to have the phase calcinate the phase which produces the Green film of YSZ on the sheet of a polymer, the phase which melts the front face of the Green substrate with a solvent, the phase which carries out lamination desiccation of the Green film of YSZ on a polymer sheet, and is pasted up on the front face of the Green substrate, and the pasted-up substrate and the YSZ Green film on a polymer sheet.

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the production approach of the YSZ film united with the porosity substrate.

[0002]

[Description of the Prior Art] Recently, the fuel cell which transforms into direct electrical energy the chemical energy in which the fuel originally has oxygen and hydrogen as an oxidizer and a fuel, respectively attracts attention from viewpoints, such as saving resources and environmental protection. The monotonous mold solid electrolyte fuel cell using the lanthanum chromite oxide etc. as a separator is compact at low cost, operating temperature is high, generating efficiency is good, and using the zirconia (YSZ is called) which doped yttria etc. especially as an electrolyte layer, by use of elevated-temperature waste heat, overall efficiency is high, and since it is advantageous as an object for KO generations, researches and developments are progressing.

[0003] The cell engine performance of this fuel cell is governed by the internal resistance of a cell, especially the ohmic resistance of the component in it. Reduction of this ohmic resistance loss is attained by making the highest YSZ solid electrolyte of resistivity thin. Moreover, compared with an electrolyte independence method, thin film-ization of a YSZ solid electrolyte is sharply attained by constituting the cell of an electrolyte supporting lamella method. therefore -- in order to constitute a powerful supporting lamella mold solid electrolyte fuel cell, or it uses as a porosity substrate the fuel electrode plate which is a nickel-YSZ cermet -- or LaMnO from -- the becoming air pole plate is used as a porosity substrate, and the YSZ electrolyte membrane which is a thin (generally 1-200 microns) oxide coat is formed on this.

[0004] As an approach of forming an oxide coat on a porosity substrate (1) -- MOCVD -- law and EVD -- gaseous-phase methods, such as law, the sputtering method, and electron beam vacuum deposition, -- (2) Methods of coating and calcinating the slurry containing YSZ powder on the substrate calcinated beforehand, such as the slurry coat method, the slip cast method, and an electrophoresis method, (3) What used solutions, such as the spray pyrolysis method, a sol gel process, and a spreading thermal decomposition method, as the start raw material, the approach of producing the Green film of YSZ directly and carrying out coincidence baking on Green of (4) substrates, \*\*\*\*\*.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, such various conventional approaches have the following faults.

- (1) The equipment which enforces these approaches is expensive.
- (2) It is necessary to repeat the same actuation many times, and, as a result, becomes quantity cost.
- (3) The spray pyrolysis method has a slow membrane formation rate.
- (4) A sol gel process and a spreading thermal decomposition method have 1 time of thickness as thin as about 0.2 microns.
- (5) If it is going to attach the film of YSZ directly on the plate of Green of a substrate, since the substrate is weak, various constraint will be received on membrane formation. Moreover, since it is Green and melts into a solvent, DIPU coating etc. cannot be performed. Thus, the various conventional approaches have various constraint on the use. Moreover, a porosity substrate and the YSZ film are not unifying the done product completely.

[0006] This invention was made in view of the above-mentioned point, and is easy a making process, and its production effectiveness is good, and it aims at offering the approach that it can have, and production cost can be reduced and the good unification with a porosity substrate and the YSZ film can be carried out.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, this invention is characterized by having the phase of calcinating the phase which produces the Green film of YSZ on the sheet of a

polymer, the phase which piles up and sticks the YSZ Green film on said polymer sheet by pressure at the porosity substrate before baking, and the porosity substrate stuck by pressure and the YSZ Green film on a polymer sheet.

[0008] Moreover, this invention is characterized by having the phase of calcinating the phase which produces the Green film of YSZ on the sheet of a polymer, the phase which melts the front face of the Green substrate with a solvent, the phase which carries out lamination desiccation of the Green film of YSZ on a polymer sheet, and is pasted up on the front face of the Green substrate, and the pasted-up substrate and the YSZ Green film on a polymer sheet.

[0009]

[Function] First, since the Green film of YSZ is produced on the sheet of a polymer, on the conventional Green substrate, as compared with producing the Green film of YSZ directly, there is no constraint on membrane formation and various membrane formation techniques, such as screen-stencil, can be used. Moreover, before calcinating the porosity substrate and YSZ Green film of Green, it presses, or the front face of the Green substrate is melted with a solvent, and since it makes it the front face of the Green substrate whether lamination desiccation of the Green film of YSZ on a polymer sheet is carried out and it is pasted, both interface sticks after baking. Therefore, a good solid electrolyte fuel cell is made.

[0010]

[Example] Hereafter, this invention is explained based on a drawing.

[0011] Drawing 1 is drawing explaining the production approach of the YSZ film united with the porosity substrate of this invention.

[0012] One example of this invention is explained with reference to drawing 1.

(1) Produce the Green plate 1 of the fuel electrode of a solid electrolyte fuel cell as a porosity substrate.

[0013] As a raw material, to 100g NiO, 100 cc octylic acid (Y+Zr) salting in liquid (8% of metal concentration) is mixed with 58.7g YSZ, and it breaks after desiccation, and considers as fine particles. These fine particles 0.6 t/cm<sup>2</sup> Pressing is carried out by the pressure and it is made a plate 1.

(2) Produce the Green film 2 of YSZ.

[0014] As a raw material, to 100g of pulverized coal of YSZ, 20 cc octylic acid (Y+Zr) salting in liquid (8% of metal concentration) is mixed with a 1.5 cc dispersant (Nonion) and a solvent (acetylacetone), and a slurry, nothing, and the Green film 2 of YSZ are screen-stenciled on the sheet 3 of polyester.

(3) The YSZ Green film 2 on the Green plate of the fuel electrode produced in (1) phase and the polyester sheet 3 produced in (2) phases is pressed by superposition and the pressure of 0.3 t/cm<sup>2</sup>.

(4) Calcinate for 10 hours what was pasted up in this way at 1350 degrees C.

[0015] The YSZ film united with the porosity substrate is producible through the above activity phase.

[0016] Drawing 2 is a block diagram explaining another example of the production approach of the YSZ film united with the porosity substrate of this invention.

[0017] It is only that the example of drawing 2 changes (3) activity phases in the example of drawing 1 as follows, and all other activity phases are the same as that of the above-mentioned example.

(3) Melt one side of the Green plate of a fuel electrode with toluene, stretch the YSZ Green film on it, and make it dry at a room temperature for 24 hours.

[0018]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, the Green film of YSZ is first produced on a polymer sheet. [ whether the YSZ Green film on said polymer sheet is piled up and stuck to the porosity substrate before baking by pressure, and ] Or since the porosity substrate which melted one side of the Green plate of a fuel electrode with toluene, stretched the YSZ Green film on it, was made to dry at a room temperature for 24 hours, and was pasted up, and the YSZ Green film on a polymer sheet were calcinated The constraint on membrane formation can be lost, the various membrane formation approaches, such as a DIPU coat, a slurry coat, a spin coat, a spray coating cloth, the tape cast, and screen-stencil, can be used, and thickness can also be easily controlled in [ large ] hundreds of microns from submicron one. Moreover, since it has pasted up before calcinating the porosity substrate and YSZ Green film of Green, both interface sticks after baking. Therefore, a good solid electrolyte fuel cell can be made.

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing explaining the production approach of the YSZ film united with the porosity substrate of this invention.

[Drawing 2] It is a block diagram explaining another example of the production approach of the YSZ film united with the porosity substrate of this invention.

[Description of Notations]

- 1 Green Plate of Fuel Electrode
  - 2 YSZ Green Film
  - 3 Polyester Sheet
- 

[Translation done.]

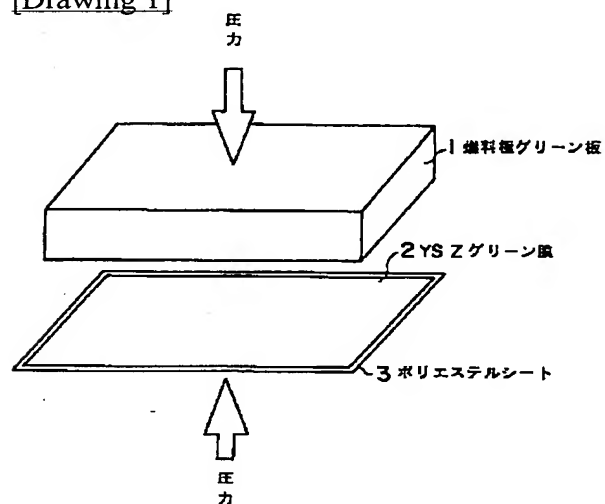
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

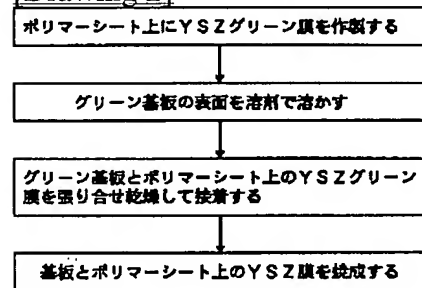
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]